

10 / 500275

PCT/JP 03/00085

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 07 MAR 2003

WIPO 08.01.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

29 JUN 2004

出願年月日

Date of Application:

2002年 1月11日

出願番号

Application Number:

特願2002-005390

[ST.10/C]:

[JP2002-005390]

出願人

Applicant(s):

ダイセル化学工業株式会社

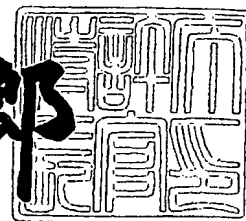
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3008102

【書類名】 特許願

【整理番号】 004105

【提出日】 平成14年 1月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B29B 13/02

【発明者】

 【住所又は居所】 広島県大竹市玖波4丁目13-5

 【氏名】 渡部 淳

【特許出願人】

 【識別番号】 000002901

 【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100090491

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 三浦 良和

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 026033

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9402017

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル系ポリマーの処理方法及び低沸成分含有量の少ないポリエステル系ポリマー

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸基および／またはエステル結合を有するポリマー（A）と ϵ -カプロラク톤を含有する環状エステル類（B）の開環重合により得られたポリエステル系ポリマー（C）を、固体状態で、115℃以上、170℃未満であり且つポリエステル系ポリマー（C）の融点未満に加熱して、重合により得られたポリマー（C）から有機低沸成分（v）を除去することを特徴とするポリエステル系ポリマーの処理方法。

【請求項2】 ポリエステル系ポリマー（C）の、固体状態での加熱を、115℃以上、170℃未満であり且つポリエステル系ポリマー（C）の融点未満の温度に加熱されたガス（g）を流通させて行うことを特徴とする請求項1に記載のポリエステル系ポリマーの処理方法。

【請求項3】 固体状態が、粉体状、粒状、又はフレーク状であることを特徴とする請求項1又は2に記載のポリエステル系ポリマーの処理方法。

【請求項4】 ポリエステル系ポリマー（C）の、固体状態での加熱温度が120～150℃である請求項1～3のいずれかに記載のポリエステル系ポリマーの処理方法。

【請求項5】 ガス（g）が1～22vol%の酸素を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリエステル系ポリマーの処理方法。

【請求項6】 ポリマー（A）が結晶性芳香族ポリエステルである請求項1～5のいずれかに記載のポリエステル系ポリマーの処理方法。

【請求項7】 ポリマー（A）の融点が150℃以上である請求項1～6のいずれかに記載のポリエステル系ポリマーの処理方法。

【請求項8】 ガス（g）を流通させて生じた流通後ガス（g'）中から有機低沸成分（v）を除去した後のガスを、処理に再利用することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のポリエステル系ポリマーの処理方法。

【請求項9】 有機低沸成分（v）が ϵ -カプロラク톤および／または ϵ -

カプロラクトンダイマーからなる請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のポリエステル系ポリマーの処理方法。

【請求項 1 0】 水酸基および／またはエステル結合を有するポリマー（A）と ϵ -カプロラクトンを含有する環状エステル類（B）の開環重合により得られたポリエステル系ポリマー（C）であって、ポリマー（C）中の ϵ -カプロラクトンおよびカプロラクトンダイマーの濃度が何れも 4 5 0 p p m 以下であるポリエステル系ポリマー。

【請求項 1 1】 ϵ -カプロラクトンおよび ϵ -カプロラクトンダイマーの濃度が何れも 1 0 0 p p m 以下である請求項 1 0 に記載のポリエステル系ポリマー。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリエステル系ポリマーの処理方法に関する。更に詳しくは、 ϵ -カプロラクトンを含有する環状エステル類と水酸基および／またはエステル結合を有するポリマーとの開環重合により得られるポリエステル系ポリマーに、粉粒体等の固体状態で、加熱されたガスを流通させて、有機低沸成分（以下、低沸成分と略す）を除去する処理方法、及び低沸成分含有率の著減されたポリエステル系ポリマーに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

ポリエステル系ポリマーとして、例えば結晶性芳香族ポリエステルに ϵ -カプロラクトンを開環重合して得られるブロック共重合ポリマーは、ゴム弾性と高い耐熱性を有することから種々の成形品、フィルム、糸、およびポリエステル用の耐衝撃性改良剤、ポリエステル系アロイの相溶化剤として広く用いられる。

しかし上記ブロック共重合ポリマーは一般に反応終了時点において未反応の ϵ -カプロラクトン等の低沸成分を含有するため、モノマー臭等の問題が指摘されている。

【 0 0 0 3 】

このため、上記ブロック共重合ポリマーからの低沸成分の除去が検討されている。しかし、 ϵ -カプロラク톤のホモポリマーであるポリカプロラク톤は、融点が約60℃と低いことから、通常残存モノマーを除去する目的で上記ブロック共重合ポリマーを固体状にて処理することはなかった。実際に非常に低い温度、例えば40℃で水分除去のために処理されることはあったが、長時間処理しても十分にモノマーを除去することは困難であった。

特公昭52-49037、特公平8-9661、特公平7-76263、特開平3-263425号公報には、結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類の開環重合により得られたポリエステル系ブロック共重合ポリマー中の残存モノマーを除去する方法として、減圧下に融点以上の温度で脱モノマーする方法が紹介されている。これらは何れも溶融下に減圧処理を行なうものであるが、得られた樹脂はモノマー臭こそ低減されるものの、相変わらず高濃度のモノマー等を含有する。そればかりか、高温下での処理のために熱による影響が大きく、樹脂物性あるいは色相を悪化させる。

【0004】

一方、特開昭60-31525、特公平5-23290号公報には、結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類の開環重合により得られるポリエステル系ブロック共重合ポリマーを、さらに融点以下、170～215℃で固相状態で重合することにより高分子量化されたポリマーの製造方法が記載されている。これらは何れも真空下あるいはガス流通下に加熱処理するものであるが、重縮合反応を効率良く進めるためには融点以下でありながら非常に高い温度を必要とするばかりか、さらに長時間の処理を必要とする。このような処理は、固体状態でありながら着色、樹脂劣化等の問題が発生する。そのためガス流通下に固相重合を行なう場合、非常に高純度化された窒素ガスを用いる必要があり、処理温度、処理時間を含めて経済的に不利な条件設定を余儀なくされる。また、積極的に固相の状態で重縮合反応を行なう場合、固体表面と深層部での重縮合反応の進行度合いに差が生じるために樹脂内部でのばらつき、例えば分子量、分子量分散、酸価等が変化する。また本質的に完全に均一とは言えない固体形状、温度、ガス流通量等によりロット内、ロット間の反応の進行を一定に保つことは難しい。

【0005】

また、ポリエステル系ポリマーを、高濃度の水分が存在する条件下で加熱溶融させると、加水分解による樹脂物性の悪化が生じることから、通常、水分除去を目的として乾燥操作が行なわれる。しかしながら、このような乾燥操作は通常加水分解が樹脂の成形性に大きな影響を与えない範囲でより経済的な条件を選択され、一般的に、水分濃度で100ppm以下になるように行なわれる。このような条件下において、残存モノマーや特に ϵ -カプロラクトンダイマー（以下、単にカプロラクトンダイマーという。）のようなより高融点の成分を十分に除去することは困難である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明が解決しようとする課題は、ポリエステル系ポリマー中の ϵ -カプロラクトンおよびカプロラクトンダイマーを、樹脂物性の悪化あるいは変化、さらには色相の悪化、および経済性の低下を生じることなく、十分に除去することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、水酸基および／またはエステル結合を有するポリマーと ϵ -カプロラクトンを含有する環状エステル類の開環重合により得られるポリエステル系ポリマー（C）中から、残存する ϵ -カプロラクトンおよびカプロラクトンダイマーを低減させるための処理方法について鋭意検討した結果、ポリマー（C）の固体状態で、ポリマー（C）の融点未満の温度で且つ特定の低温度範囲に加熱されたガス（g）を流通させて、ポリマー（C）から有機低沸成分（v）を同伴除去することにより、かかる課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち本発明の第1は、水酸基および／またはエステル結合を有するポリマー（A）と ϵ -カプロラクトンを含有する環状エステル類（B）の開環重合により得られたポリエステル系ポリマー（C）を、固体状態で、115℃以上、17

0℃未満であり且つポリエステル系ポリマー（C）の融点未満に加熱して、重合により得られたポリマー（C）から有機低沸成分（v）を除去することを特徴とするポリエステル系ポリマーの処理方法を提供する。

本発明の第2は、ポリエステル系ポリマー（C）の、固体状態での加熱を、115℃以上、170℃未満であり且つポリエステル系ポリマー（C）の融点未満の温度に加熱されたガス（g）を流通させて行うことを特徴とする本発明の第1に記載のポリエステル系ポリマーの処理方法を提供する。

本発明の第3は、固体状態が、粉体状、粒状、又はフレーク状であることを特徴とする本発明の第1又は2に記載のポリエステル系ポリマーの処理方法を提供する。

本発明の第4は、ポリエステル系ポリマー（C）の、固体状態での加熱温度が120～150℃である本発明の第1～3のいずれかに記載のポリエステル系ポリマーの処理方法を提供する。

本発明の第5は、ガス（g）が1～22vol%の酸素を含有することを特徴とする本発明の第1～4のいずれかに記載のポリエステル系ポリマーの処理方法を提供する。

本発明の第6は、ポリマー（A）が結晶性芳香族ポリエステルである本発明の第1～5のいずれかに記載のポリエステル系ポリマーの処理方法を提供する。

本発明の第7は、ポリマー（A）の融点が150℃以上である本発明の第1～6のいずれかに記載のポリエステル系ポリマーの処理方法を提供する。

本発明の第8は、ガス（g）を流通させて生じた流通後ガス（g'）中から有機低沸成分（v）を除去した後のガスを、処理に再利用することを特徴とする本発明の第1～7のいずれかに記載のポリエステル系ポリマーの処理方法を提供する。

本発明の第9は、有機低沸成分（v）がε-カプロラクトンおよび／またはε-カプロラクトンダイマーからなる本発明の第1～8のいずれかに記載のポリエステル系ポリマーの処理方法を提供する。

本発明の第10は、水酸基および／またはエステル結合を有するポリマー（A）とε-カプロラクトンを含有する環状エステル類（B）の開環重合により得ら

れたポリエステル系ポリマー (C) であって、ポリマー (C) 中の ϵ -カプロラクトンおよびカプロラクトンダイマーの濃度が何れも 4 5 0 p p m 以下であるポリエステル系ポリマーを提供する。

本発明の第 1 1 は、 ϵ -カプロラクトンおよび ϵ -カプロラクトンダイマーの濃度が何れも 1 0 0 p p m 以下である本発明の第 1 0 に記載のポリエステル系ポリマーを提供する。

【0 0 0 9】

【発明の実施の形態】

本発明におけるポリエステル系ポリマー (C) は、水酸基および／またはエステル結合を有するポリマー (A) と ϵ -カプロラクトンを含有する環状エステル類 (B) (モノマー (B) ともいう。) の開環重合により製造される。以下、ポリエステル系ポリマー (C) の重合成分について説明する。

【0 0 1 0】

ϵ -カプロラクトンを含有する環状エステル類 (B)

本発明における ϵ -カプロラクトンを含有する環状エステル類 (B) とは、 ϵ -カプロラクトン単独、又は ϵ -カプロラクトンと ϵ -カプロラクトン以外の環状エステル類との混合物である。即ち、 ϵ -カプロラクトンは必須成分である。

上記環状エステル類 (B) としては、ヒドロキシカルボン酸の分子間環状エステル、 ϵ -カプロラクトンやその他のラクトン類が挙げられる。

【0 0 1 1】

ラクトンとは、分子内環状エステル構造を有するものを言う。従って、ラクトンとしては、具体的には、必須成分の ϵ -カプロラクトンや、その他のラクトン類として α , α -ジメチル- β -プロピオラクトン、ドデカノラクトン、 β -プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、3-アルキルバレロラクトン、 β , β -ジアルキルバレロラクトン、ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸のラクトン、イソクマリン、クマリン、ヒドロキシクマリン、フタライド等が挙げられる。

ϵ -カプロラクトンを含めてこれらは、単独で開環重合させ、ポリエステル系ポリマーを製造させることができるが、1 種以上のヒドロキシカルボン酸の分子

間環状エステルと共重合させることも出来る。その場合、分子間環状エステルとラクトンの比率は、目的とするポリマーにより種々変えることができるが、分子間環状エステルとラクトンの組み合わせを種々選定することによって、互いに好ましい性質を付加させることができる。重合後の環状エステル類の結晶性を低下させ、調整するのに特に有用である。

なお、本発明では、環状エステル類 (B) と同様にラクタム類も使用可能であり、環状エステル類 (B) とラクタム類の混合物も使用可能である。ラクタム類とは、分子内環状アミド構造を有するものを言い、具体的には、 ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 β -プロピオラクタム等が挙げられる。これらの内、 ϵ -カプロラクタム、 γ -ブチロラクタム等が好ましく用いられる。

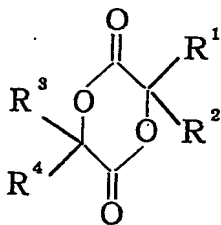
【0012】

ヒドロキシカルボン酸の分子間環状エステルとは、同一又は異なる種類の分子のヒドロキシカルボン酸が分子間で脱水環状エステル化したものである。代表的なものは、例えば下記一般式 1 で表される。

【0013】

【化 1】

一般式 1



【0014】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は互いに同一又は異なってもよく、各々水素原子、メチル基又はエチル基を表す。)

【0015】

ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、グリコール酸、エチルグリコール酸およびジメチルグリコール酸、 α -ヒドロキシ吉草酸、 α -ヒドロキシイソ吉草酸、 α -ヒドロキシカプロン酸、 α -ヒドロキシイソカプロン酸、 α -ヒドロキシ

ーβ-メチル吉草酸、α-ヒドロキシヘプタン酸、α-ヒドロキシオクタン酸、α-ヒドロキシデカン酸、α-ヒドロキシミリスチン酸、α-ヒドロキシステアリン酸等が挙げられる。

同一ヒドロキシカルボン酸の二分子環状エステルとしては、例えば、ジグリコライド（即ち、1,4-ジオキサーシクロヘキサン-2,5-ジオン、単にグリコライドともいう。）、ジラクタイド（即ち、1,4-ジオキサー-3,6-ジメチルシクロヘキサン-2,5-ジオン、単にラクタイドともいう。）、ジ（エチルグリコライド）、ジ（ジメチルグリコライド）、またL-乳酸またはD-乳酸が各々、分子間で環状エステル化したL-ジラクタイド、D-ジラクタイド、D, L-乳酸の二分子が環状エステル化したD, L-ジラクタイド、L-乳酸またはD-乳酸の一分子ずつが環状エステル化したMESO-ジラクタイド等のジラクタイド類が挙げられる。

異なるヒドロキシカルボン酸の環状エステルとしては、例えば、メチルグリコライド、α, α-ジメチルグリコライド、トリメチルグリコライド等が挙げられる。

本発明に用いられる分子間環状エステルは目的とするポリマーの特性により選定され、かつ2種以上組み合わせて用いることが出来る。例えば、ジラクタイドとジグリコライドのコポリマーとしてジラクタイドを用いる場合であっても、単にジラクタイドとしてL-ジラクタイドまたはD-ジラクタイドのみを用いるのではなく、L-ジラクタイド、D-ジラクタイド、D, L-ジラクタイド、MESO-ジラクタイドから選ばれる2種以上のジラクタイドをジグリコライドに組み合わせることによって、樹脂の結晶性の観点から成形性や透明性、耐熱性において、より好ましい樹脂特性を実現できる。

本発明において、ε-カプロラクトンと同時に用いられる環状エステル類は、本質的にε-カプロラクトンの沸点と同じか、それよりも低い沸点であることが好ましい。

【0016】

本発明に用いられる、水酸基および／またはエステル結合を有するポリマー（A）とは、水酸基を有するポリマー、エステル結合を有するポリマー、又は水酸

基とエステル結合を有するポリマーである。

水酸基を有するポリマーとしては、例えばポリビニルアルコール、澱粉、セルロース、セルロースエーテルが挙げられ、これらを用いた場合はグラフト系重合に近い重合体を得られ易く、ポリオキシアルキレンエーテルではブロック系重合に近い重合体を得られ易い。

またエステル結合を有し、水酸基を有しないポリマーとしては、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル／エチレン共重合体、ポリアクリレート、ポリアクリレート系共重合体、ポリカーボネート等が挙げられる。

エステル結合を有し、水酸基を有しないで、末端にカルボキシル基を有するポリマーとしては、ポリエステルアミド、脂肪族ポリエステル、脂環族ポリエステル、結晶性芳香族ポリエステル、結晶性芳香族を主成分とするポリエステル系エラストマー等が挙げられる。

末端水酸基が存在しない場合、反応速度が非常に遅いため、エステルの一部を加水分解せしめるための微量の水分もしくは促進剤としての添加物（アルコール等）の添加が好ましい（このような添加物としては後述の分子量調整剤が使用できる）。

水酸基及びエステル結合を有するポリマーとしては、部分エステル化セルロースエステル、ポリエステルアミド、脂肪族ポリエステル、脂環族ポリエステル、結晶性芳香族ポリエステル等が挙げられる。

これらは2種以上混合して使用することができる。

【0017】

この中で特に結晶性芳香族ポリエステルが好ましい。

結晶性芳香族ポリエステルとは、主にフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等から1種以上選択される芳香族ジカルボン酸、及び／又は4-ヒドロキシ安息香酸もしくは6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA、キシリレングリコール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコ

ール、ジプロピレングリコール、ジブタンジオール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコールから1種以上選択される脂肪族ジオールとから構成される。少量成分として、4-アミノ安息香酸等が含まれていてもよい。

結晶性芳香族ポリエステルは、融点が180℃以上であることが好ましい。具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、これらを中心に構成されるポリエステル系エラストマーが挙げられる。

またジカルボン酸成分として、全ジカルボン酸成分中のモル分率として10モル%を超えない範囲で、こはく酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸から選択される脂肪族ジカルボン酸を用いてもよい。

結晶性芳香族ポリエステル末端基が本質的に水酸基もしくはカルボキシル基であるものが好ましく使用される。

【0018】

本発明に係るポリマー(A)としては、上記ポリマーまたはこれらの2種以上の混合物を特に制限なく用いることができるが、成形物として十分な強度を有するものが好ましい。

ポリマー(A)としては、分子量の比較的大きなもの、具体的には重量平均分子量(Mw) 5,000~300,000、更に好ましくは重量平均分子量10,000~200,000であるものが好ましい。特に、仕込み混合条件における溶融粘度が2,000ポイズを超えるような高粘度である場合は、環状エステル類との混合がより困難であり、且つ得られるポリマー(C)の溶融粘度も高くなるため本発明の効果をより顕著に発現し得、好適である。

【0019】

ポリエステル系ポリマー(C)は、例えば、上記ε-カプロラク톤を含有する環状エステル類(B)と水酸基および／またはエステル結合を有するポリマー(A)を、加熱溶融状態にて混合、攪拌することにより得られる。

反応に際してのポリマー(A)とモノマー(B)の仕込み比率は、目的とするポリマー(C)の性質によって異なるが、(B)/(A)の重量比率は通常は、

99/1~1/99、好ましくは5/95~75/25、更に好ましくは10/90~60/40である。

【0020】

開環重合反応の反応温度は、用いる原料により異なるが、環状エステル類（B）が2分子環状エステルを含む場合には125~200℃、より好ましくは150~190℃である。環状エステルがラクトン類のみにより構成される場合においては、150~300℃、より好ましくは180~250℃である。また、反応温度は、ポリマー（A）の融点もしくは軟化温度より15℃低い温度~50℃高い温度、より好ましくは軟化温度もしくは融点~20℃高い温度が好ましい。具体的には125~300℃、より好ましくは150~260℃である。特に、結晶性芳香族ポリエステルを用いる場合には180~300℃、より好ましくは225~260℃である。

ポリマー（A）に対するモノマー（B）の開環重合反応は、不活性ガス下もしくは反応器を重合成分にて満たした状態、即ち本質的に気相部を有しない状態で行なう。好ましくは、反応時の圧力は、常圧下または加圧下に行なわれる。

【0021】

モノマー（B）、特にε-カプロラクトンの反応率は任意に設定し得るが、モノマー（B）の反応率が高い場合には環状エステル類の重合速度が低下する一方でエステル交換等の反応が進行するため、特に結晶性芳香族ポリエステルをポリマー（A）として使用する場合には、ポリマー（C）の融点が低下する。モノマー（B）の好ましい反応率は75~99モル%であり、より好ましくは90~97.5モル%である。

反応終了時点の反応系（即ち、粗ポリマー（C））中の、残存ε-カプロラクトン濃度としては、0.3~10重量%、より好ましくは1~5重量%であり、カプロラクトンダイマーの濃度としては、0.05~1重量%、より好ましくは0.1~0.5重量%である。

【0022】

反応時間は、用いる原料の種類およびその比率、反応温度、目標とする反応率により変化するが、一般に0.2~10時間、より好ましくは0.5~5時間、

さらには0.5～2時間である。

系内の最大反応圧力は $2 \sim 200 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $2 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$ さらに好ましくは、 $2 \sim 20 \text{ kg/cm}^2$ である。

【0023】

このような開環重合反応は、無触媒でも可能であるが、一般に開環重合、エステル化反応、エステル交換反応に使用し得る触媒の存在下に行なってもよい。特に好適なものとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、砒素、セリウム、カドミウム、マンガンのような金属、その有機金属化合物、有機酸塩、アルコキシド、ハライド等である。特に好ましいものとしては、有機錫、有機アルミニウム、有機チタン化合物で、有機錫カルボン酸塩、有機錫ハロゲン化物、錫カルボン酸塩、錫ハロゲン化物、トリイソブチルアルミニウム、アルミニウムトリアルコキシレート、チタン酸テトラブチル、二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモン等である。これらの触媒は2種以上併用してもよい。

【0024】

またこのような重合反応では、目的に応じ、水、乳酸、グリコール酸及び他のアルコールまたはカルボン酸等の分子量調節剤（連鎖移動剤）、官能基としてカルボキシル基、水酸基および他のエステル形成性基より選択される官能基を3官能以上有する化合物を用いて低分子量のポリマーを得ることもできる。更に、一般に用いられる他のポリマー添加剤である酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等についても、特に制約無く用いることができ、これらは反応途中で反応系に添加することができる。

また、反応の間、先に述べた共重合可能な成分はもとより、イソシアネート類、酸無水物、エポキシ基を有する化合物等を更に追加添加することも可能であり、ポリマーの性能を改質することができる。

【0025】

ポリマー（A）に対するモノマー（B）の開環重合反応は、回分式、半回分式あるいは連続式の反応器を用いて行なわれる。回分式では、樹脂取り出し時の時

間経過によりモノマー (B) の反応率が変化し、その後、ポリマー (C) 中に含まれるモノマー (B) の残存量が変化するため、反応は連続式で行う方が好ましい。また、連続重合反応により得られる樹脂は加熱時間、加熱温度等を安定させることにより、ロット内の色相、分子量、融点等を安定させることができる。

【 0 0 2 6 】

以上のようにして得られたポリマー (C) (粗ポリマーのことであるが、混乱を生じない限り単にポリマー (C) という。) は、未反応の ϵ -カプロラクトンおよびカプロラクトンダイマーを含有する。 ϵ -カプロラクトンを開環重合反応により本質的に存在しない領域まで低減することは困難である。通常開環重合反応速度は反応系に残存する ϵ -カプロラクトンの濃度に比例するため、反応終期においての ϵ -カプロラクトンの減少速度は極めて遅い。 ϵ -カプロラクトンは、重合後のポリカプロラクトン末端での解重合反応により再生する可能性があり、このことも ϵ -カプロラクトン濃度を極限まで低減させることを困難にさせていると考えられる。同時におそらく同様の反応によりカプロラクトンダイマーが生成すると考えられる。カプロラクトンダイマーもまた、低分子量であるため、溶融加工時において表面へのブリードアウト等の問題を引き起こすので、 ϵ -カプロラクトンと同様に除去すべき物質である。

【 0 0 2 7 】

ポリエステル系ポリマー (C) は、ポリマー (A) の重量平均分子量およびポリマー (A) 及びモノマー (B) の構成比率に依存するが、重量平均分子量 5, 0 0 0 ~ 5 0 0, 0 0 0、より好ましくは 1 0, 0 0 0 ~ 3 0 0, 0 0 0 である。

得られたポリマー (C) は低沸成分 (v) を含むために、本発明ではポリマー (C) に、固体状態で、加熱されたガス (g) を流通させて、低沸成分 (v) を除去する。このためポリマー (C) は、粉体状、粒状、フレーク状、ストランド状等、好ましくは粉体状、粒状 (以下、「粉粒体」とも称す。) にされる。粉粒体の大きさ (換算直径) は、0. 0 1 ~ 1 0 mm、好ましくは 0. 1 ~ 5 mm である。粉粒体の大きさが、大きすぎると有機低沸成分 (v) の除去が困難となり、小さいほど表面積が増し、有機低沸成分 (v) の除去が容易であるが、あまり

に小さすぎると該粉粒体の製造や取り扱いが難しくなる。

ポリマー (C) の融点は、150℃以上が好ましく、さらには170℃以上が好ましい。融点がこれより低いと、処理中に軟化し、さらに自重が加わることにより粉粒体状のポリマー (C) がブロッキング等を引き起こし、問題となる。本処理方法は固体状態での処理であるため、融点以上に加熱する必要が無く、融点が高くても差し支えない。むしろ、融点が200℃を超えるようなポリマーでは、溶融下での脱モノマー処理を行う場合には、高温下で行なう必要が生じる。従って高融点のポリマーほど、より本発明の方法の効果を発揮する。

【0028】

本発明の方法に用いられるガス (g) は、酸素、空気等の酸素含有ガス、又は窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスである。処理温度が高く、酸素の影響による物性悪化、着色等が問題となる場合は不活性ガスの使用が好ましいが、むしろ本発明においては重縮合反応を促進させる必要が無いいため、より低温度の処理が可能であり、従って酸素を含有するガス、例えば空気を使用することが可能であるので、経済的に優れている。

さらに、酸素を含有するガスを用いる場合、処理後のポリマー (C) の色相が改善される。従って、本発明においては酸素濃度1～22 vol %のガス (g) を使用することが望まれる。上記酸素濃度は、低沸成分 (v) の量を考慮し、安全上問題の無い範囲に設定される。

ガス (g) は水分を含有していてもよいが、使用する前に圧縮、冷却、吸着等の操作で除湿を行なう方が好ましい。

本発明に用いられるガス (g) の温度は、115～170℃未満、好ましくは165℃以下、さらに好ましくは120～150℃である。ガス (g) の温度が上記温度より低いと成分 (v)、特にカプロラクトンダイマーの濃度を十分に下げることが困難となり、またこれより高いと処理中にポリマー (C) の物性が変化するため、物性を安定に保つことが困難となる。

本発明における処理温度は、通常の固相重合における重合温度に比べて、非常に低温度であるため、処理後のポリマー (C) を冷却する工程を必要としないか、または短時間で実施し得る。

本発明においてガス（g）の流量は、ポリマー（C）の形状や流通装置によっても最適値は変化するが、固体状のポリマー（C）のかさ容積の100～10,000倍／時間である。ガス流量が少ないと成分（v）の揮発速度が低下し、多すぎると経済的に不利益を生じる。

【0029】

本発明の処理に用いられる装置は、実際に加熱されたガス（g）と固体状のポリマー（C）とを接触させることが可能であればよく、さらに全体が均一に処理されるよう工夫されたものが好ましい。装置は反応器型で攪拌羽根を有するものであってもよいし、装置自体が振動、回転し攪拌するものでもよい。さらには円柱形等もしくは塔型であってもよく、このようなものは連続式の処理に好適に用いられる。さらに塔型の装置であって、粉粒体を積極的に攪拌しない装置であっても、流通するガスが均一に流れるよう工夫されていればよく、さらには棚段式の乾燥機であってもよい。装置は保温材等を使用し、ポリマー（C）の温度が所定の温度範囲内で十分に高められるよう工夫することが望ましく、さらにはジャケット等を設置し、蒸気、熱媒等によりガス温度と同様の温度に加熱してもよいし、本発明の効果が得られる範囲内においてガス温度よりも高いか又は低い温度にしてもよい。また、装置内部の圧力は、加圧、常圧、減圧でも構わないが、常圧もしくは減圧が好ましい。

本発明の処理時間は、特に制限はないが、好ましくは2～10時間の間で設定される。実際の処理時間は、ガスの種類や酸素濃度、ガス温度、ガス流量等により変化するが、製品ポリマー（C）中の低沸成分濃度の目標値、樹脂物性が実質上変化しない範囲、さらには色相の改善目標値を考慮して設定される。

本発明においては、ポリマー（C）を処理した後のガスをリサイクルして使用するためにはガス（g'）より、冷却、凝縮、吸着等の操作により低沸成分（v）を除去する工程が必須である。さらに、場合により凝縮した低沸成分（v）を一時保持しさらには抜き取る操作を行なう。

本発明においては、ガス（g）は連続的に供給、排出されることが好ましい。ガス（g）の加熱、供給方法には特に制限はない。例えば、コンプレッサー、ブロワー等を使用するか、ガス貯蔵時の圧力や加熱による圧力上昇を利用して、熱

交換器を通して所定の温度に加熱したガスを処理装置に供給する。

一方、固体状のポリマー（C）は、回分式、連続的、又は断続的に処理しても差し支えない。断続的に処理する場合には処理時間に分布が生じるが、低沸成分の濃度が十分に低減されていれば、本発明においては処理時間の違いによる樹脂物性の変化が製品品質上問題となることは無い。

【0030】

次に、本発明を図面を用いて説明する。図1は本発明の一実施態様例を示すフローシートである。

まず、処理装置8は樹脂供給口7'、樹脂排出口11'、ガス供給口9、ガス排出口10を有する。ここで、樹脂は粉粒体などの固体状の粗ポリマー（C）のことである。樹脂供給口と樹脂排出口は装置により、例えば回分式の処理を行なう場合には同一であってもよい。また、ガス排出口から出たガス（g'）は、有機低沸成分分離装置12に供給され、冷却、凝縮、吸着等の方法で低沸成分（v）を除去された後、リサイクルされる。分離装置12で分離された低沸成分（v）は装置12より、バッチ的にあるいは連続的に凝集低沸成分排出口14より排出される。装置12よりバッチ的に凝集低沸成分を排出する場合で、且つ連続的に本発明の処理を行う場合には、装置12を2機以上並列に用い、処理と排出を伴う再生用に交互に切り替えて使用することが好ましい。粉粒体状にされたポリマー（C）は、装置8へ、分割して、又は連続的に、供給され、排出される。ガス（g）は予め加熱された状態でガス供給口9より供給され、ガス排出口10より排出される。

【0031】

さらに本発明を開環重合を含めて連続的に行う場合の一実施態様例を図2を用いて説明する。加熱溶融状態もしくは固体状態のポリマー（A）と、常温もしくは予め加熱されたモノマー（B）とを、加熱、混合、攪拌が可能な混合器1に、各供給口2、3より連続的に供給する。混合、予熱された原料を、連続的に反応器4に供給し、目的の反応率まで重合反応を進行させた後、冷却槽5、ペレタイザー6を経てペレット化される。得られたペレットはホッパー7に貯蔵され、あるいは貯蔵されずに処理装置8に供給される。処理装置8には所定の温度に加熱

されたガスが連続的に供給され、排出される。処理装置 8 より排出されたペレットは、その後貯蔵ホッパー 1 1 中に排出される。

このような処理により、目的とするポリマー (C) の樹脂物性を安定に保ちつつ、より経済的な方法でポリマー中に含まれる ϵ -カプロラクトンおよびカプロラクトンダイマー量を実質的に存在しない量まで低減することが可能となる。即ち本発明による処理後のポリマー (C) 中の ϵ -カプロラクトン、カプロラクトンダイマー濃度が何れも 4 5 0 p p m 以下、さらには何れも 1 0 0 p p m 以下である。本発明によれば、色相、樹脂物性の安定性に優れる (即ち樹脂物性が実質上変化しない)、低沸成分含有率の低いポリエステル系ポリマーを得ることが可能となる。

本発明で言う上記樹脂物性が実質上変化しないとは、流動性、機械強度等に影響を与える因子としての分子量 (あるいは分子量と相関のある還元比粘度)、分子量分布値 (重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 M_w/M_n)、酸価、及び融点の低下度が、本発明の処理方法により所定の範囲内に維持されることである。具体的には、本発明による処理前後のポリマー (C) について、還元比粘度の比率 (処理後の値/処理前の値) が 5 % 以内であること、 M_w/M_n の比率 (処理後の値/処理前の値) が 5 % 以内であること、酸価の比率 (処理後の値/処理前の値) が 5 % 以内であること、融点の低下度 (処理前の値 - 処理後の値) が 3 °C 以下であることである。

なお、酸価は、熱分解、加水分解等が起これば増加し、重縮合反応が進行すれば低減するので樹脂物性の安定性の指標になり、高温下ではエステル交換反応が進行して融点を低下させるので融点低下も樹脂物性の安定性の指標になる。

本発明で、ポリマー (C) が色相の安定性に優れているとは、加熱処理前のものに比較して、加熱処理後のものが、色相の評価値 YI 、 L 、 a 、 b が、ほぼ同じ程度か又はそれに近い値のことである。

【 0 0 3 2 】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお%及び部は、特に記載しない限り全て重量%および重量部を表す。

(1) 融点

示差走査熱量測定装置(DSC)により、JIS K7121に従って、融解ピーク温度(T_m)を融点；融解開始温度(T_{im})と溶融終了温度(T_{em})の差を融点分散として求めた。

(2) ϵ -カプロラクトン濃度、カプロラクトンダイマー濃度

島津製作所製ガスクロマトグラフGC-14Aを用い、内径3.2mm、長さ2.1mのガラス製カラムに、PEG20Mの10%/ユニポートHPSを充填したものを使用した。サンプル0.5gと内部標準物質としてジフェニルエーテル0.1gを正確に量り取り、HFIP(ヘキサフルオロイソプロパノール)20gに溶解させた。180℃一定温度にて8分保持した後、220℃まで徐々に上昇させ、220℃に到達した状態でさらに安定に保った。窒素をキャリアーとして測定し得られた結果は内部標準法により計算し、 ϵ -カプロラクトン濃度およびカプロラクトンダイマー濃度を重量%として求めた。

(3) 分子量分布

GPC測定を行い、標準PMMA換算により数平均分子量及び重量平均分子量を求め、それらの比より分子量分布(M_w/M_n)を得た。GPC測定は、カラムに昭和電工株式会社製Shodex GPC HFIP-800P、HFIP-805P、HFIP-804P、HFIP-803Pを用い、検出器に島津製作所製RID-6Aを用い、溶離液はHFIPを使用し、カラム温度50℃、流速1.0ml/minにて行った。

(4) 還元比粘度

次の条件下にて測定した。

溶媒：フェノール/テトラクロロエタン(重量比) = 6/4

試料濃度：50mg/25ml

測定温度：30℃

(5) 酸価

試料を1.0g秤量し、ベンジルアルコール50gに160℃にて加熱溶解する。水冷後、クロロホルム50gを加え混合、フェノールフタレインを指示薬とし、1/10規定KOHエタノール溶液で滴定を行った。溶解時間として10～

30分の適当な3点を取り、溶解時間0分に外挿した時の値から、さらに別途測定したベンジルアルコールとクロロホルムの各50g混合液の酸価（blank値）を差し引いた値を試料の酸価（mg KOH/g）として求めた。

（6）色相

日本電色工業製色差計Σ-90を用いて測定した。

色相の評価値

YI：黄色度（イエローインデックス）を表す。黄色度は数値が小さいほど、色相が優れている。

L：明度を意味し、数値が大きくなる程、明るさが増す（白くなる）方向を示し、数値が小さくなる程、暗さを増す（黒くなる）方向を表す。

a：色相と彩度を表す色度を意味し、プラス値が大きくなる程、赤味が強くなる方向を示し、マイナス値が大きくなる程、緑味が強くなる方向を示す。

b：色相と彩度を表す色度を意味し、プラス値が大きくなる程、黄色味が強くなる方向を示し、マイナス値が大きくなる程、青味が強くなる方向を示す。

【0033】

〔製造例1〕

溶融したヒドロキシ末端を有するポリテトラメチレンテレフタレート（ポリブラスチックス社製）60部、ε-カプロラクトン40部を反応容器に取り、窒素ガスパージ後、230℃で攪拌しながら1.5時間反応させ、粗ポリエステル系ポリマーを得た。攪拌を停止した状態で、窒素にて加圧し、反応容器底部に設置されたバルブを介して粗ポリエステル系ポリマーをストランド状に取り出し、冷却後ペレット状にカットした。得られた粗ポリエステル系ポリマーは、融点205.1℃、還元比粘度1.350、酸価3.13、分子量分布値2.05、色相はYIが29.4、Lが84.2、aが4.5、bが15.2であった。また、粗ポリエステル系ポリマー中にはε-カプロラクトンが1.430wt%、カプロラクトンダイマーが1550ppm含まれていた。ペレットのかさ比重は0.80、平均粒径（換算直径）は2.9mmであった。なお、DSCにより、ポリカプロラクトンホモポリマーに由来する低融点ピークは全く観測されなかった。

【0034】

〔製造例 2〕

連続開環重合設備は、原料ポリマー（A）を装入するための 30 mm ϕ 、 $L/D=42$ の 2 軸押出機、そのベント口に接続した ϵ -カプロラクトン供給用配管、押出機出口に接続されたスタティックミキサーとして $L/D=9$ のスルザー社製スルザーミキサー SMX、スタティックミキサー出口にギヤポンプを介して設置されたダイ、及び、ダイより押し出されたストランドを冷却後ペレット状にカットするペレタイザーからなる。

上記押出機を 250℃ に加熱保持し、製造例 1 と同じポリテトラメチレンテレフタレート を 12 kg/Hr にて樹脂投入口より供給し、窒素下に 240℃（スタティックミキサーとダイの温度）で加熱溶融した。押出機途中のベント口より ϵ -カプロラクトン を 8 kg/Hr にて供給し、押出機内にて混合攪拌した。得られた粗ポリエステル系ポリマーは、融点 209.3℃、還元比粘度 1.405、酸価 2.97、分子量分布値 1.95、色相は YI が 23.4、L が 88.2、a が 2.7、b が 8.9 であった。また、粗ポリエステル系ポリマー中には ϵ -カプロラクトン が 1.820 wt%、カプロラクトンダイマーが 1350 ppm 含まれていた。ペレットのかさ比重は 0.80、平均粒径（換算直径）は 2.9 mm であった。なお、DSC により、ポリカプロラクトンホモポリマーに由来する低融点ピークは全く観測されなかった。

【0035】

〔実施例 1〕

熱媒ジャケットを有し、横型に攪拌軸が設置され、一端より加熱されたガスを供給し、他端よりガスを排出することが可能な装置内に、製造例 2 で得られた粗ポリエステル系ポリマーのペレットを 15 kg 一括して入れ、ガス供給口より、120℃ に加熱された空気（除湿装置により露点が -40℃ 相当に予め乾燥）を、常圧で、2.0 m³/時間で連続的に供給し（この場合、樹脂温度は殆どガス温度に等しい）、同時に低沸成分を含むガスをガス排出口より連続的に排出した。排出されたガスは、10℃ に保たれたコンデンサーを通し、さらにモレキュラーシーブを充填した吸着塔で低沸成分を凝縮、分離した後、排出した。またコンデンサー下部には、タンクが設置され、凝縮低沸成分を一時貯蔵し、タンク下部

よりバルブを介して排出した。上記加熱ガスによる処理を10時間行った後、冷却し、樹脂ペレットを取り出した。得られたポリエステル系ポリマーの分析値を表1に示す。処理中のポリエステル系ポリマーの ϵ -カプロラクトン濃度およびカプロラクトンダイマー濃度は、一定時間毎にサンプリングし経時的な変化を確認し、同時にカールフィッシャー水分濃度計（気化装置にて200℃、20分間処理して測定）を用いて水分濃度を求め、その経時変化も確認した。

表1で、モノマー濃度は ϵ -カプロラクトン濃度を示し、ダイマー濃度はカプロラクトンダイマー濃度を示し、NDは検出限界以下を示し、少なくとも50ppm以下である。表2に結果を示す。

【0036】

〔実施例2〕

空気を窒素に変更した以外は実施例1と同様にして検討を行なった。得られたポリエステル系ポリマーの分析値を表1に示す。

【0037】

〔実施例3〕

容積100リットルのホッパードライヤータイプの塔型乾燥器に、130℃に加熱された空気（除湿装置により露点が-40℃相当に予め乾燥）を常圧で、80m³/時間で連続的に供給し、同時にガス排出口より連続的にガスを排出した。排出されたガスは、10℃に保たれたコンデンサーを通して、さらにモレキュラーシーブを充填した吸着塔を介して排出されるようにした。この塔型乾燥器に、装置上部より製造例2で得られたペレットを連続的に、室温で供給し、滞留時間が6時間になるように、同時に連続的にペレットを装置下部より排出した。処理が十分に安定（即ち、ペレットの供給と排出が定常になり、ガス温度と樹脂温度がほぼ等しくなった定常状態）になった後の得られたポリエステル系ポリマーの分析値を表1に示す。

【0038】

〔比較例1〕

製造例1と同様に開環重合を行なった後、230℃で、攪拌下に、コールドトラップを介して接続された真空ポンプを稼動し、反応容器内の減圧度を徐々に高

め、約30分後に減圧度0.5 torrに到達した。この状態でさらに1時間減圧に保ち、低沸成分を除去した。攪拌停止後、窒素にて加圧し、反応容器底部に設置されたバルブを介してストランド状に取り出し、冷却後ペレット状にカットした。得られたポリエステル系ポリマーの分析値を表1に示す。

【0039】

[比較例2]

空気の加熱温度を110℃とし、処理時間を12時間とした以外は、実施例1と同様にして処理した。

【0040】

[比較例3]

4箇所のベント口を有し、実質上ペレットの溶融を行なうニーダー部分と、低沸成分除去を行なうスクリー部分からなる、30mmφ、L/D=28の2軸押出機を、230℃に保ち、樹脂供給口より製造例2で得られたペレットを、室温で、5kg/Hrにて供給した。樹脂の吐出を確認した後、各ベント口にコールドトラップを介して接続された真空ポンプにより、2軸押出機内を減圧に保ちつつ、低沸成分を除去した。減圧度0.5 torrにて安定させ、約1時間後、ストランド状に取り出された樹脂を冷却し、ペレット状にカットした。得られたポリエステル系ポリマーの分析値を表1に示す。

【0041】

[比較例4]

6箇所のベント口を有し、実質上ペレットの溶融を行なうニーダー部分と、低沸成分除去を行なうスクリー部分からなる、30mmφ、L/D=42の2軸押出機を、230℃に保ち、樹脂供給口より製造例2で得られたペレットを、室温で、5kg/Hrにて供給した。樹脂の吐出を確認した後、比較例3と同様に各ベント口より減圧下、低沸成分を除去した。減圧度0.5 torrにて安定させ、約1時間後、ストランド状に取り出された樹脂を冷却し、ペレット状にカットした。得られたポリエステル系ポリマーの分析値を表1に示す。

【0042】

[比較例5]

高純度窒素を使用し、加熱ガス温度を180℃とし、処理時間を4時間に短縮した以外は実施例1と同様にして処理した。得られたポリエステル系ポリマーの分析値を表1に示す。

【0043】

〔比較例6〕

実施例1と同様の装置を使用した。ガス供給口は密閉し、ガス排出口からコンデンサー、吸着塔を介して真空ポンプを接続した。真空度0.5 torrに保った状態で、ジャケット温度を180℃に調整し、10時間処理した。冷却後、取り出されたポリエステル系ポリマーの分析値を表1に示す。

【0044】

〔比較例7〕

処理温度を120℃とした以外は比較例6と同様にして処理した。得られたポリエステル系ポリマーの分析値を表1に示す。

【0045】

【表 1】

	融点 (°C)	還元 比粘度	酸価 (mgKOH/g)	Mw/ Mn	色相				モノマー濃度 (wt%)	ダイマー濃度 (ppm)
					Y I	L	a	b		
製造例 1	205.1	1.350	3.23	2.05	29.4	84.2	4.5	15.2	1.430	1550
製造例 2	209.3	1.405	2.97	1.95	23.4	88.2	2.7	8.9	1.820	1350
実施例 1	209.1	1.401	3.00	1.99	20.5	92.2	2.0	8.8	ND	ND
実施例 2	209.2	1.406	2.97	2.00	23.0	89.1	2.7	9.0	ND	ND
実施例 3	209.4	1.410	2.97	1.94	19.9	92.2	1.9	9.0	ND	90
比較例 1	201.4	1.290	3.55	2.06	36.5	79.0	5.7	18.2	0.090	990
比較例 2	209.2	1.405	3.00	1.96	21.4	91.0	2.2	9.0	ND	470
比較例 3	207.4	1.395	3.03	2.10	25.3	85.3	3.3	9.3	0.078	1080
比較例 4	206.9	1.340	3.20	2.22	28.4	84.0	4.0	9.6	0.064	930
比較例 5	207.7	1.450	2.85	2.30	27.2	86.0	3.3	10.5	0.020	250
比較例 6	205.2	1.500	2.75	2.44	28.3	86.0	3.5	11.0	0.046	890
比較例 7	209.3	1.400	2.94	1.97	24.0	87.8	2.0	9.1	0.055	990

【0046】

表 1

【表 2】

表 2

含有成分	単位	実施例 1 (処理時間、Hr)							
		0	1	2	3	4	6	8	10
ε-カプロラクトン	wt %	1.820	0.480	0.320	0.164	0.095	0.020	0.009	ND
カプロラクトンダイマー	ppm	1350	1180	940	718	640	200	60	ND
水分	ppm	1800	450	95	30	10	12	20	10

【0047】

本発明によれば、ポリエステル系ポリマーの物性に悪影響を与えることなく、ポリエステル系ポリマー中のε-カプロラクトン、カプロラクトンダイマーのような低沸成分の濃度を低減させることができた。例えば、ε-カプロラクトンと結晶性芳香族ポリエステルを用いるブロック共重合ポリマーは、ゴム弾性と高い耐熱性を有することから種々成形品、フィルム、糸、およびポリエステル等の耐衝撃性改良材、ポリエステル系アロイの相溶化材として広く用いられ、モノマー臭や低沸成分の樹脂表面への移動が見られないので、医療用途、食品包装用途へも用いることができる。

【0048】

【発明の効果】

本発明は、より経済的な方法であり、水酸基および／またはエステル結合を有するポリマーとε-カプロラクトンの開環重合によるポリエステル系ポリマーの樹脂物性の変化を極力抑えながら、さらに色相の悪化を防ぎ、場合によっては改善し、未反応モノマーおよびラクトンダイマー濃度を極限まで低下させる方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の処理方法の一実施態様例を示すフローシートである。

【図 2】

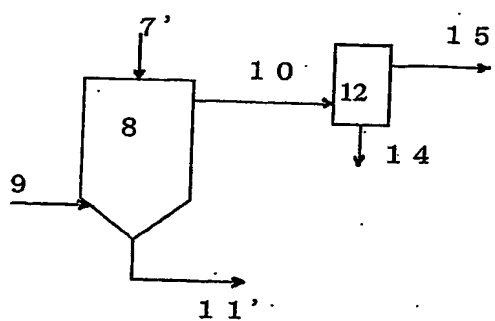
本発明の処理方法の他の一実施態様例を示すフローシートである。

【符号の説明】

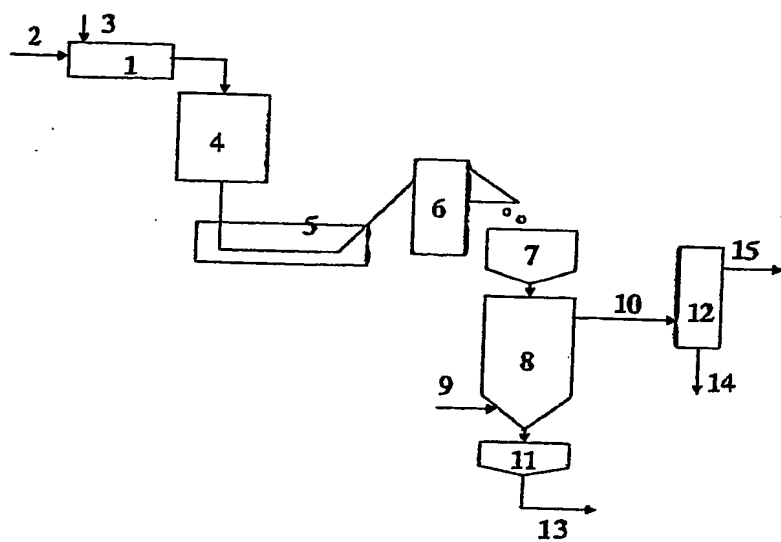
- 1 混合器
- 2 ポリマー (A) 供給口
- 3 モノマー (B) 供給口
- 4 反応器
- 5 冷却層
- 6 ペレタイザー
- 7 ホッパー
- 7' 樹脂供給口
- 8 処理装置
- 9 ガス供給口
- 10 ガス排出口
- 11 貯蔵ホッパー
- 11' 樹脂排出口
- 12 低沸成分分離装置
- 13 樹脂排出口
- 14 凝縮低沸成分排出口
- 15 再生ガス出口

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリエステル系ポリマー中の ϵ -カプロラクトンおよびカプロラクトンダイマーを、樹脂物性の悪化あるいは変化、さらには色相の悪化、および経済性の低下を生じることなく、十分に除去すること

【解決手段】 水酸基および／またはエステル結合を有するポリマー（A）と ϵ -カプロラクトンを含有する環状エステル類（B）の開環重合により得られたポリエステル系ポリマー（C）を、固体状態で、115℃以上、170℃未満であり且つポリエステル系ポリマー（C）の融点未満に加熱して、重合により得られたポリマー（C）から有機低沸成分（v）を除去することを特徴とするポリエステル系ポリマーの処理方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002901]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名	ダイセル化学工業株式会社